


AQUEOUSLY DEVELOPABLE COMPOSITION

12. W 2161-01

Publication number: JP6186740**Also published as:****Publication date:** 1994-07-08 EP0539227 (A1)**Inventor:** WAKO YOKOYAMA**Applicant:** HERCULES INC**Classification:**

- international: G03F7/004; G03F7/027; G03F7/075; G03F7/004;
G03F7/027; G03F7/075; (IPC1-7): G03F7/027;
G03F7/00; G03F7/004; G03F7/031; G03F7/032;
G03F7/038; G03F7/075; G03F7/30

- european: G03F7/004F; G03F7/027; G03F7/075

Application number: JP19920287802 19921026**Priority number(s):** GB19910022576 19911024[Report a data error here](#)**Abstract of JP6186740**

PURPOSE: To obtain a compsn. which is suitable to prepare a printing plate and can be developed with a water-based medium, to provide a printing plate containing this compsn., and to provide a method to form an image on the printing plate. **CONSTITUTION:** This compsn. contains (a) a polymerizable material and (b) a hydrophobic compd. which contains elements selected from fluorine, chlorine and silicon and is copolymerizable with the polymerizable material. The compsn. can be developed with a water-based medium and can be hardened. A printing plate prepared from this compsn. which can be developed with a water-based medium has a larger contact angle by about 5% than the contact angle of a printing plate produced from the same compsn. containing no hydrophobic compd. The compsn. can be used for a printing plate having a base body and this compsn. The obtd. printing plate is exposed for an image and developed to remove an unhardened compsn. Further, the image forming method includes a process to expose the printing plate for an image, a process to develop the plate and a process to harden the plate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-186740

(43)公開日 平成6年(1994)7月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F	7/027	5 1 1		
	7/00	5 0 2	7124-2H	
	7/004	5 0 1		
		5 0 2		
	7/031			

審査請求 未請求 請求項の数18(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-287802	(71)出願人	591020249 ハーキュリーズ・インコーポレーテッド HERCULES INCORPORATED アメリカ合衆国デラウェア州19894-0001, ウィルミントン, ノース・マーケット・ス トリート 1313 ハーキュリーズ・プラザ
(22)出願日	平成4年(1992)10月26日	(72)発明者	ワコ・ヨコヤマ アメリカ合衆国デラウェア州19808, ウィ ルミントン, ホウティア・ブレース/ヘ リテージ・パーク 2611
(31)優先権主張番号	9 1 2 2 5 7 6. 3	(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)
(32)優先日	1991年10月24日		
(33)優先権主張国	イギリス (GB)		

(54)【発明の名称】 水性現像可能な組成物

(57)【要約】

【目的】 印刷版の調製に良好な水性現像可能な組成物、その組成物を含む印刷版及び印刷版上に画像を形成する方法の提供。

【構成】 本発明の水性現像可能な組成物は、(a)重合性材料及び(b)フッ素、塩素及びケイ素からなる群から選択される元素を含有して重合性組成物と共重合できる疎水性化合物を含み、水性現像可能かつ硬化可能であり、その水性現像可能な組成物から製造される印刷版は、疎水性化合物を含まない同一組成を用いて製造される同一印刷版の接触角よりも約5%以上大きな接触角を有する。本発明は基材と上記組成物とを含む印刷版にも導かれるものであって、画像に従って露出し、現像して未硬化の組成物を除去するような印刷版を包含する。本発明は、更に、画像に従って印刷版を露出するステップ、その版を現像するステップ及びその版を後硬化するステップを包含する方法にも導かれる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 重合性材料及び(b) フッ素、塩素及びケイ素からなる群から選択される元素を含有し、該重合性材料と共重合できる疎水性化合物を含んだ印刷版の調製に好適な水性現像可能な組成物であって、該水性現像可能な組成物が水性現像可能かつ硬化可能であり、該水性現像可能な組成物から製造された印刷版が、該疎水性化合物を含まない同一組成物を用いて製造した同一印刷版の接触角よりも約5%以上大なる接触角を有することを特徴とする水性現像可能な組成物。

【請求項2】 該疎水性化合物がエチレン性官能基を有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 該疎水性化合物が二以上のエチレン性不飽和官能基を有する請求項1記載の組成物。

【請求項4】 該疎水性化合物がシリコン、シラン、シロキサン及びフッ素化された材料からなる群から選択される請求項1乃至3の何れか1項記載の組成物。

【請求項5】 該疎水性化合物がメタクリロキシプロピルトリシロキサン(トリメチルシロキシ)シラン、メタクリロキシプロピルペンタメチルシロキサン、シロキサンポリ

アクリレート及びアクリル酸 2-(N-ブチルペルフルオロオクタン-スルホンアミド)エチルからなる群から選択される請求項1記載の組成物。

【請求項6】 該疎水性化合物の量が該組成物の約0.2乃至約5%重量である請求項1乃至5の何れか1項記載の組成物。

【請求項7】 該疎水性化合物の量が該組成物の約0.5乃至約3%重量である請求項6記載の組成物。

【請求項8】 該重合性材料がポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリエステル及びナイロン樹脂からなる群から選択される請求項1乃至7の何れか1項記載の組成物。

【請求項9】 該重合性材料がポリウレタンプレポリマー並びに、二アクリル酸アルキレングリコール若しくは二アクリル酸ポリアルキレングリコール及びエステル結合と共役したビニリデン基を含有するモノマーからなる群から選択される付加型モノマーを含む請求項8記載の組成物。

【請求項10】 該重合性材料が、ポリウレタンプレポリマー、および、二アクリル酸エチレングリコール；二アクリル酸ジエチレングリコール；二アクリル酸グリセロール；三アクリル酸グリセロール；ニメタクリル酸1,3-プロパンジオール；三メタクリル酸1,2,4-ブタントリオール；ニメタクリル酸1,4-ベンゼンジオール；二アクリル酸1,4-シクロヘキサジオール；三メタクリル酸ペンタエリスリトール及び四メタクリル酸ペンタエリスリトール；三アクリル酸ペンタエリスリトール及び四アクリル酸ペンタエリスリトール；ニメタクリル酸テトラエチングリコール；三メタクリル酸トリメチロールプロパン；二アクリル酸トリエチレングリコール；二

アクリル酸テトラエチレングリコール；三アクリル酸ペンタエリスリトール；三アクリル酸トリメチロールプロパン；四アクリル酸ペンタエリスリトール；二アクリル酸1,3-プロパンジオール；ニメタクリル酸1,5-ペンタンジオール；及び数平均分子量が約100乃至約500のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びそれらのコポリマーの二アクリル酸及びニメタクリル酸エステルからなる群から選択される付加型モノマーを含む請求項8記載の組成物。

10 【請求項11】 フリーラジカル光開始剤を更に包含する請求項1乃至10の何れか1項記載の組成物。

【請求項12】 組成物の重量基準で約55乃至約98重量%のプレポリマー、約2乃至約45重量%の付加重合性モノマー、約0.2乃至約5重量%の疎水性化合物、約0.01乃至約5重量%のフリーラジカル光開始剤及び約0.05乃至約2重量%の安定剤を含有する請求項1乃至12の何れか1項記載の組成物。

【請求項13】 組成物の重量基準で約65乃至約80重量%のプレポリマー、約1.4乃至約3.4重量%の付加型重合性ポリマー、約0.5乃至約3重量%の疎水性化合物、約0.5乃至約3重量%のフリーラジカル光開始剤及び約0.1乃至約0.3重量%の安定剤を含有する請求項12記載の組成物。

【請求項14】 該水性組成物から製造される印刷版が、該疎水性化合物を含まない組成物を用いて製造される同一印刷版の接触角よりも約10%以上大なる接触角を有する請求項1乃至13の何れか1項記載の組成物。

【請求項15】 該水性組成物から製造される印刷版が、該疎水性化合物を含まない組成物を用いて製造される同一印刷版の接触角よりも約20%以上大なる接触角を有する請求項14記載の組成物。

【請求項16】 基板と請求項1乃至15の何れか1項記載の組成物を含む印刷板。

【請求項17】 該印刷版を画像に従って露出して現像し、且つ未硬化の組成物を除去した請求項16記載の印刷板。

【請求項18】 請求項16又は17記載の印刷版を画像通りに露出するステップ、該印刷版を現像するステップ及び該印刷版を後硬化させるステップを包含する、印刷版上に画像を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、印刷版の調製に有用な水性現像可能な組成物、水性現像可能な組成物から製造される印刷版及びそれを用いる画像形成の方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水性現像可能な硬化性組成物は、フレキシブル印刷版の製造では周知のものである。一般に、印刷版は、硬化性組成物をネガを通して画像通りに硬化さ

せる光に露出し、露出された域の組成物を硬化させて製造される。次に、露出されなかった組成物を水溶液で洗い流して（水性現像）硬化した部分をレリーフ像として残し、それが印刷版の印刷面を形成する。

【0003】このような印刷版の使用時に起こる可能性のある一問題は、「閉塞（plugging）」として知られている。閉塞は、印刷機上で一定期間経過した後、印刷版の表面上とくに版のレリーフ部分間に異物が堆積する現象である。閉塞する材料は、例えば、乾燥したインキ、乾燥インキと紙粉塵すなわち紙繊維との混合物、粉塵又は単なる汚れであったりする。閉塞は、印刷版から印刷される基材へのインキの均一な移動を頻々妨害することがある。

【0004】レリーフ像凹部へのインキの堆積として記載されるような汚れを減らすため印刷版の表面に界面活性剤を塗付することは、米国特許第4,478,885号明細書に記載されているように公知である。このような界面活性剤の例は、炭素原子数4〜14のペルフルオロアルキル基を有するフルオロカーボン界面活性剤である。しかしながら、界面活性剤は時間が経つと剥げ落ちることがあるので、このような印刷版の処理は理想的とはいえない。

【0005】更には、印刷版の組成物成分を変えようとする場合には、諸性質の微妙なバランスを維持しなければならないことに留意する必要がある。すなわち、印刷版は印刷プレスで画像を基材に移せる程度に十分硬くなければならないが、同時に十分な期間にわたって持続できる程度に十分柔軟であって亀裂に抵抗するものでなければならない。硬化性組成物への添加剤は、何れもこの微妙なバランスに悪影響を及ぼす可能性がある。また、特に光硬化の際には、組成物の硬化特性を考慮しなければならない。光硬化性の組成物は、明瞭な画像を与えるため露出域と未露出域との間に明瞭な限界を維持するように、露出域を適当に硬化して現像するように設計される。どの添加剤にも硬化特性に干渉する可能性がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記の考慮に留意して、発明者等は、閉塞に抵抗して卓越した印刷特性及び良好な耐久性を示す印刷版の製造に有用な硬化性組成物を開発したのである。

【0007】

【課題を解決するための手段】従って、本発明は(a)重合性材料及び(b)フッ素、塩素及びケイ素からなる群から選択される元素を含む、前記重合性材料と共重合可能な疎水性化合物を含有する印刷版調製用に好適な水性現像可能組成物であって、この水性現像可能組成物は水性現像が可能かつ硬化性であり、かつまた、この水性現像可能組成物から製造される印刷版の接触角は、疎水性化合物を含まない同一組成物で製造した同一印刷版の接触角よりも5%以上大であるような水性現像可能組成物に

導かれる。本発明は、画像に従って露出・現像して未硬化組成物を除去するような印刷版を含む、基材と組成物から構成される印刷版並びに印刷版を画像に従って露出するステップ、その印刷版を現像するステップ及び印刷版を後硬化するステップを含む、印刷版上に画像を形成する方法にも導かれる。

【0008】この疎水性化合物は表面エネルギーが水よりも低い材料であって、それから製造される硬化した材料の親水性を十分に低下させる量で本発明の組成物中に存在する。この化合物中にはフッ素、塩素又はケイ素のうち一種以上の元素が存在する。この印刷版は、その印刷表面上に水性印刷インキを一樣に保持するよう、十分親水性の状態に留まらなければならない。従って、疎水性化合物の使用量及び性質は、その表面を過度に疎水性にするようなものであってはならない。すなわち、その印刷表面上に水性インキを一樣に保持しない等、印刷版の適正な機能を妨害することがあってはならない。疎水性化合物の使用量は、組成物の約0.2乃至約5重量%であることが好ましく、約0.5乃至約3重量%であると更に好ましい。疎水性化合物の使用量は、フッ素、塩素又はケイ素のうち一種以上の量が疎水性化合物の約0.05重量%以上であることが好ましく、約0.05乃至約2.5重量%であると更に好適である。この疎水性化合物は、硬化した材料に所望の疎水性を付与できることに加えて、現像可能組成物中の重合性材料とも共重合できるものでなければならない。例えば、エチレン性不飽和官能基を有する疎水性化合物、特に二以上のエチレン性不飽和官能基を有する化合物、例えばアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルが本発明に有用である。この疎水性化合物は、硬化した印刷版を含む架橋されたマトリックスの一部になる。疎水性化合物の例には、シリコン、シラン、シロキサン及びフッ素化された材料がある。その代表例としては、メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、メタクリロキシプロピルペンタメチルシロキサン、ポリアクリル酸シロキサン、アクリル酸 2-（N-ブチルペルフルオロオクタンスルホンアミド）エチル及び二アクリル酸テトラクロロビスフェノールAがある。

【0009】本発明では、印刷版の製造に有用な重合性材料（フォトリソマー樹脂又は樹脂系とも称される）に疎水性化合物を添加する。本発明に有用な代表的重合性材料は周知であり、例えば米国特許第4,358,345号及び同第3,960,572号明細書に開示されているようなポリウレタンベースの樹脂系である。前記のポリウレタン系以外の有用樹脂系にはポリビニルアルコール樹脂系、ポリエステル樹脂系及びナイロン樹脂系がある。この樹脂系は液状又はペースト形態の何れかで使用される型のものとして行うことができる。また、本発明の組成物は、それが印刷版のキャップを形成して他の樹脂が印刷版のベースの形成に使用されるような二部分印刷版の一部として使

用することができるし、或いはその組成物のみを使用することもできる。

【0010】本発明の好適実施態様における重合性材料は、ポリウレタンプレポリマー（オリゴマー）及び付加重合性モノマーをフリーラジカル光開始剤及び安定剤を組み合わせる含有する。プレポリマーは、組成物の約55乃至約98重量%、好ましくは約65乃至約80重量%で重合性組成物に添入される。付加重合性モノマーは、組成物の約2乃至約45重量%、好ましくは約14乃至約34重量%で存在する。フリーラジカル光開始剤は組成物の約0.01乃至約5重量%、好ましくは約0.5乃至約3%重量量で存在し、安定剤は組成物重量の約0.05乃至約2重量%、好ましくは約0.1乃至約0.3重量%で存在する。

【0011】本発明に有用なポリウレタンプレポリマーの例は周知である。このプレポリマーは、代表的にはトルエンジイソシアネートでジオール鎖を伸ばしてヒドロキシメタクリル酸エステルで末端処理することにより製造される。ポリウレタンプレポリマーの例は、前記の米国特許第4,358,354号及び同第3,960,572号明細書に開示されている。このプレポリマーの（数平均）分子量は2000-30000であることが好ましく、15000-20000であると更に好ましい。

【0012】本発明に有用な付加重合性モノマーは、1以上、好ましくは2以上、更に好ましくは2乃至4、最も好ましくは2乃至3個のエチレン性二重結合を含有する化合物又は前記化合物の混合物である。好適な付加重合性モノマーには、二アクリル酸アルキレングリコール若しくは二アクリル酸ポリアルキレングリコールがある。エステル結合と共役したビニリデン基を含むモノマーが特に好適である。その例にはエチレンジアクリレート；二アクリル酸ジエチレングリコール；二アクリル酸グリセロール；三アクリル酸グリセロール；二メタクリル酸1,3-プロパンジオール；三メタクリル酸1,2,4-ブタントリオール；二メタクリル酸1,4-ベンゼンジオール；二アクリル酸1,4-シクロヘキサンジオール；三メタクリル酸ペンタエリスリトール及び四メタクリル酸ペンタエリスリトール；三アクリル酸ペンタエリスリトール及び四アクリル酸ペンタエリスリトール；二メタクリル酸テトラエチレングリコール；三メタクリル酸トリメチロールプロパン；二アクリル酸トリエチレングリコール；二アクリル酸テトラエチレングリコール；三アクリル酸ペンタエリスリトール；三アクリル酸トリメチロールプロパン；四アクリル酸ペンタエリスリトール；二アクリル酸1,3-プロパンジオール；二メタクリル酸1,5-ペンタンジオール；並びに（数平均）分子量が約100乃至約500のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びそれらのコポリマーの二アクリル酸及び二メタクリル酸エステルが包含される。但し上記のものに限定される訳ではなく、その他の有用な付加重合性

モノマーは当業者に明らかであろう。

【0013】本発明に有用なフリーラジカル光開始剤は、約185℃より低い温度では熱的に不活性であって化学線によって活性化される通常の光開始剤である。例えば、1,1-若しくは2,2-ジメトキシフェニルアセトフェノン、ベンゾインイソブチルエーテル及びその他のベンゾイン型のものが好適開始剤である。その他の有用光開始剤例は米国特許第4,268,610号明細書に記載されている。光開始剤の追加例は、ベンゾフェノン及びジメトキシフェニルアセトフェノン、ミヒラーケトン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、三級ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、チオザンthon（thiozanthone）、ベンゾインアルキルエーテル及びベンジルケタール等の芳香族ケトンである。その他の有用光開始剤は当業者に明らかであろう。光開始重合は好適な重合方法であるが、熱重合開始剤を用いる熱重合や電子線照射等の重合手段も本発明の範囲に含まれると考えられる。別重合手段の技術及び材料は当業者に容易に明らかであろう。

【0014】時期尚早の重合を防止するため、安定剤を本発明の好適組成物に添加する。代表的な安定剤はブチル化ヒドロキノン及びヒドロキノンモノメチルエーテルである。その他の添加剤例えば仕上げ版にワックス表面を与える添加剤、或いは粘着性を低下させる添加剤、例えばミリスチン酸、オレアミド及びジミリスチルチオジプロピオネート等も有用である。

【0015】本発明の印刷版は通常の形状を有し、当業者に周知の装置及び技術を用いて製造される。印刷版を画像に従って露出して水性現像した後、未硬化の組成物を除去するのである。後硬化ステップは好適である。本発明の組成物を用いて製造された疎水性添加剤を含む印刷版は、疎水性添加剤を含まない対応組成物で製造したものよりも大きな接触角を与える。接触角が大きいことは表面エネルギーが小さくて濡れ性が改善されることを示す。本発明の組成物を用いて製造された印刷版は、疎水性添加剤を含まない同一組成物を用いて製造された同一印刷版よりも約5%以上、好ましくは約10%以上、最も好ましくは約20%以上大きな接触角を有する。一般に、置き換え水準が約2%であると、疎水性添加剤を含まない同一組成物の印刷版よりも接触角が約20乃至約50%ほど大になる。

【0016】本発明を用いて製造した印刷版は、良好なインキ移行性を有する。閉塞は低下し、その閉塞も疎水組成を含まない同一組成物で製造した印刷版よりも容易に水又は洗剤希薄溶液で洗去される。

【0017】本発明を更に明確に説明するため、以下に実施例を提示する。但し、この実施例は本発明の範囲を限定するものではない。下記実施例中の部数及び百分率は、特記ない限り全て重量基準である。

【0018】

【実施例1-4】閉塞防止効果を示すため、各種フォトポリマー樹脂に疎水性化合物を添加した。フォトポリマー樹脂は、下表に明記した市販の樹脂であった。この疎水性化合物は、ラドキュア社(Radcure、米国ケンタッキー州レイビル)のエベクリル(EBECRYL)350なるポリシリコーンポリアクリレートであった。十分に混合して脱気した後、対照樹脂及び疎水性化合物を含む樹脂から、ハーキュレス(ハーキュレス社(Hercules)製、米国デラウェア州ウィルミントン)タイプ50の印刷版製造装置を使用し、露出時間 $T_1=30$ 秒及び $T_2=60$ 秒で印刷版を製造した。接触角測定のための平滑な表面*

*が得られるよう、この樹脂をガラススライド上に注いだ。

【0019】各フォトポリマー単独から製造した印刷版の接触角を測定し、疎水性化合物を2重量%含む各フォトポリマーと比較した。印刷版の接触角はアドベント(Advent)水性ブラックフレクソインキBK9014(米国ペンシルベニア州ランカスター、アドベントインキ社(Advent Ink)製)を用いて測定した。平均接触角並びに標準偏差の計算結果を以下に示す。

【0020】

フォトポリマー	添加剤	接触角	偏差
EPD1468 ¹	—	57.1	2.5
EPD1468 ¹	疎水性化合物	75.9	5.3
EPD1641 ¹	—	59.0	2.7
EPD1641 ¹	疎水性化合物	78.6	1.8
135DLT ²	—	54.6	2.1
135DLT ²	疎水性化合物	76.6	2.3
フレクソ135SP ²	—	69.5	1.6
フレクソ135SP ²	疎水性化合物	89.1	1.6

1. ハーキュレス社(Hercules Incorporated、米国デラウェア州ウィルミントン)製

2. W. R. グレース社(W. R. Grace、米国ジョージア州アトランタ)製

※上記の結果は、本発明の組成物を用いて製造された疎水性添加剤を含む版が、対応する対照樹脂よりも大きな接触角を与え、従って表面エネルギーが低いことを示している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

G03F 7/032

7/038

7/075

7/30

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

511

7124-2H

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.